

COPIA OFICIAL
CONVENIO DE PARIS
- LISBOA 1958 -

REPUBLICA ARGENTINA



Ministerio de Economía
y Obras y Servicios Públicos
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial

CERTIFICADO DE DEPOSITO

ACTA N° P.03.01.01119

El Comisario de la Administración Nacional de Patentes, certifica que con fecha 28 de MARZO de 2003 se presentó a nombre de ATANOR S.A. con domicilio en BUENOS AIRES, REPUBLICA ARGENTINA (AR).

una solicitud de Patente de Invención relativa a: "PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR SOLUCIONES DE GLIFOSATO MEDIANTE NANOFILTRACION".

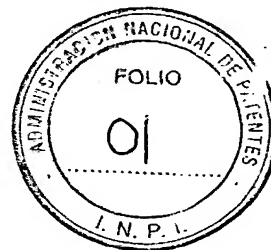
cuya descripción y dibujos adjuntos son copia fiel de la documentación depositada en el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

Se certifica que lo anexado a continuación en fojas TRECE es copia fiel de los registros de la Administración Nacional de Patentes de la República Argentina de los documentos de la solicitud de Patentes de Invención precedentemente identificada.

A PEDIDO DEL SOLICITANTE Y DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO EN LA CONVENCION DE PARIS (LISBOA 1958), APROBADO POR LEY 17.011, EXPIDO LA PRESENTE CONSTANCIA DE DEPOSITO EN BUENOS AIRES, REPUBLICA ARGENTINA, A LOS CINCO DIAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DE 2003.


Dr. EDUARDO R. ARIAS
SUBCOMISARIO
Administración Nacional de Patentes

Caso No. 19975



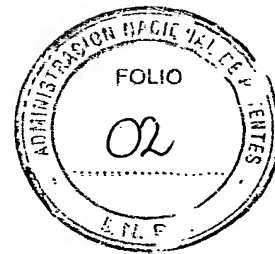
Memoria Descriptiva
de solicitud de
Patente de Invención

Relativa a:

**PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR SOLUCIONES DE GLIFOSATO
MEDIANTE NANOFILTRACION**

A favor de:

ATANOR S.A.



PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR SOLUCIONES DE GLIFOSATO MEDIANTE NANOFILTRACION

1.- INTRODUCCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar soluciones de Glifosato (N-fosfonometilglicina) mediante nanofiltración.

Particularmente, el procedimiento de la presente invención se refiere a la purificación de las soluciones acuosas provenientes de la síntesis del glifosato y que contienen formaldehído y ácido fórmico como impurezas principales.

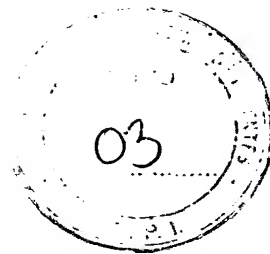
La nanofiltración es una operación física que comprende, en términos generales, el tratamiento de soluciones acuosas forzando el agua a través de una membrana porosa.

Las membranas que son útiles como nanofiltros permiten que las moléculas de agua sean capaces de pasar a través de los poros de la membrana conjuntamente con moléculas orgánicas e inorgánicas de tamaño pequeño.

Las moléculas orgánicas e inorgánicas de mayor tamaño son rechazadas por el nanofiltro y permanecen en la solución inicial.

En consecuencia, los nanofiltros tienen la capacidad de remover la mayoría de las sales inorgánicas y un gran porcentaje de la materia orgánica disuelta.

Esta propiedad ha sido utilizada, por ejemplo, para purificar el agua de las piletas de natación (US 5,234,583) eliminando las sales de calcio,



magnesio y sodio y otras sustancias orgánicas precursoras de hongos, virus y bacterias.

El prefijo "nano" significa 10^{-9} , de modo que 1 n (nanómetro) es equivalente a 10^{-9} metros y, también, equivalente a 10 angstroms.

Por lo tanto, las membranas que son útiles para la nanofiltración serán aquellas que posean un diámetro de poros del orden de 10 angstroms.

Las membranas denominadas NF-70, fabricadas por FilmTec, una subsidiaria de Dow Chemical Company, son representativas de este tipo de membranas útiles para la nanofiltración.

Dichas membranas presentan la propiedad de impedir el paso de todas las especies moleculares que posean un diámetro igual o mayor de 10 angstroms.

Este diámetro es consistente con un peso molecular de aproximadamente 200.

El rechazo de las especies moleculares cuyos pesos moleculares estén por debajo de 200 dependerá del tamaño de la especie, su geometría estructural, carga iónica y de la afinidad por la composición de la membrana.

Los procedimientos de nanofiltración pueden operar convenientemente a presiones del orden de 500 kPa (aprox. 70 psi), o superiores si se desea aumentar el caudal de líquido filtrado.

Inesperadamente se ha descubierto que el procedimiento de nanofiltración puede ser utilizado con éxito para eliminar o reducir el contenido de ciertas impurezas que normalmente están contenidas en las soluciones de Glifosato obtenidas a partir de soluciones de PMIDA (ácido



N-fosfonometiliminodiacético).

Por lo simple del procedimiento de la presente invención, este método de purificación ofrece ciertas ventajas frente a otros procesos físicos o químicos ya que el mismo no introduce ningún otro elemento en las soluciones a purificar.

Las impurezas a las que se hace referencia son el formaldehído y el ácido fórmico.

En la literatura se menciona el uso de las membranas de nanofiltración para la eliminación de otros tipos de impurezas, como, por ejemplo, los sulfatos y fosfatos presentes en soluciones de N-metil glifosato y glifosato a pH 1,4 (US 6,232,494).

En la patente US 5,234,583 se indica el uso de la membrana NF 70 (FILMTEC Dow) para remover sulfato de calcio y magnesio de una solución de cloruro de sodio.

El procedimiento que se ha estudiado, puede aplicarse también a procesos de recuperación de aguas contaminadas con Glifosato o efluentes del proceso de fabricación con las mismas características.

La presencia de formaldehído y ácido fórmico en las soluciones de Glifosato, afectan la calidad de éste en la etapa de concentración (evaporación del agua) aún en condiciones muy suaves (bajas temperaturas y presiones), generando nuevas impurezas y anhídrido carbónico.

Esta degradación también se manifiesta en presencia de ciertos agentes protectores (sulfito).

Aplicando el proceso de nanofiltración a soluciones de Glifosato cuyas concentraciones están comprendidas entre 0,1 y 3 %, con un

contenido de 0,5 a 1 % de formaldehído y 0,1 a 0,6 % de ácido fórmico, se han logrado concentrar soluciones hasta aproximadamente 8 % en Glifosato, eliminando entre el 50 % y 95 % de las impurezas mencionadas.

Para el estudio se han empleado equipos con una sola membrana, o equipos con varias membranas colocadas en serie.

La identificación y los proveedores de las membranas son:

- 1) FILMTEC (DOW): NF 40, NF 70, NF 90, etc.
- 2) OSMONICS, Ind.: AK 4040 F.

2.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO: CONDICIONES OPERATIVAS

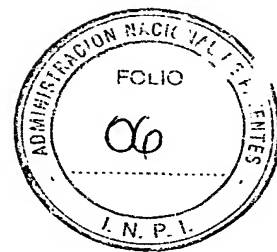
El pH de las soluciones a purificar debe estar comprendido entre 2,5 y 3,5. Eventualmente el pH puede ajustarse con una alquilamina, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o de potasio.

La temperatura de la solución debe estar comprendida entre 10 y 35° C.

La presión de trabajo oscila entre 25 y 35 Kg/cm² cuando se utiliza un equipo de una sola membrana, y la solución que contiene el Glifosato se recircula a través de la membrana, separando y descartando la solución que contiene las impurezas (permeado).

Luego de sucesivos ciclos se alcanza una concentración de Glifosato del orden del 8% con una recuperación del Glifosato del orden del 98 %.

Si el equipo empleado es de varias membranas (12) colocadas en serie, la operación se realiza en un ciclo en forma continua.



Ejemplos

Ejemplo 1:

Nanofiltro: Una Membrana NF 70

Operación: Batch

Se ajusta el pH de una solución inicial de Glifosato (con las concentraciones y el volumen que se indican más abajo) a un valor de 3,0 con monoisopropilamina. A continuación se hace circular la solución a través de una columna que contiene la membrana de nanofiltración de 4 pulgadas (7,6 m²/membrana), a una temperatura de aproximadamente 25° C y bajo una presión inicial de trabajo de 25 Kg/cm².

Se recupera la solución con una concentración superior de Glifosato, descartándose la solución permeada que contiene las impurezas.

La solución concentrada se vuelve a circular a través de la membrana aumentando la presión de trabajo.

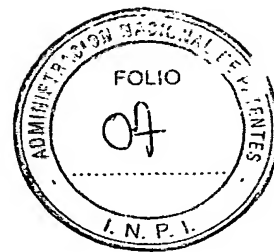
Se repiten los ciclos hasta alcanzar una presión de trabajo de 35 Kg/cm².

La concentración de Glifosato en la solución que se recupera bajo estas condiciones es de aproximadamente 8 %.

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

Solución inicial:

Volumen: 1000 L



Glifosato: 3 % p/v

Formaldehído: 0,7 % p/v

Acido Fórmico: 0,3 % p/v

Solución final:

Volumen: 375 L

Glifosato: 7,9 % p/v

Formaldehído: 0,7 % p/v

Acido Fórmico: 0,3 % p/v

Resultados:

Recuperación de Glifosato: 98,75 %

Eliminación de Formaldehído: 62,5 %

Eliminación del Acido fórmico: 62,5 %

Ejemplo 2

En este ensayo se repitió la técnica del Ejemplo 1 partiendo de una solución de Glifosato más diluida.

Las condiciones fueron las siguientes:

Solución inicial:

Volumen: 1000 L

Glifosato: 1 % p/v

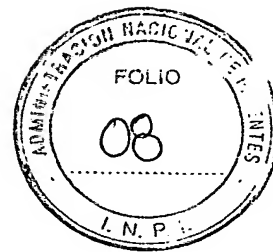
Formaldehído: 0,6 % p/v

Acido Fórmico: 0,4 % p/v

Solución final:

Volumen: 127 L

Glifosato: 7 % p/v



Formaldehído: 0,7 % p/v

Acido Fórmico: 0,5 % p/v

Resultados:

Recuperación de Glifosato: 99,06 %

Eliminación de Formaldehído: 85,2 %

Eliminación de Acido Fórmico: 84,1 %

Ejemplo 3

Nanofiltro: 12 membranas NF 70

Operación: en continuo

Se ajustaron las condiciones operativas de caudales para que en la última membrana se trabajara bajo una presión de 35 Kg/cm².

Las condiciones fueron las siguientes:

Solución inicial:

Volumen: 10000 L

Glifosato: 0,1 % p/v

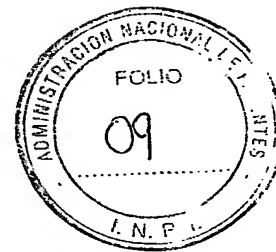
Formaldehído: 0,5 % p/v

Acido Fórmico: 0,2 % p/v

Solución final:

Volumen: 816 L

Glifosato: 1,2 % p/v



Formaldehído: 0,3 % p/v

Acido Fórmico: 0,2 % p/v

Resultados:

Recuperación de Glifosato: 97,92 %

Eliminación del Formaldehído: 95,1 %

Eliminación de Acido Fórmico: 91,8 %

3.- RESULTADOS

Las impurezas (formaldehído y ácido fórmico) que se generan en la obtención del Glifosato vía la oxidación del PMIDA interactúan durante el proceso de concentración degradando el Glifosato y generando nuevas impurezas.

Aplicando el procedimiento descrito, antes de la concentración de las soluciones de Glifosato, se disminuyen o evitan los inconvenientes mencionados por eliminación de las impurezas citadas.

El factor de recuperación del Glifosato está en el orden del 98 %, mientras que con el procedimiento de la presente invención se ha demostrado que se logran eliminar entre un 50 % y un 95 % del contenido inicial de formaldehído y ácido fórmico.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para purificar soluciones de Glifosato (N-fosfonometilglicina) provenientes de la síntesis del Glifosato mediante la oxidación del ácido N-fosfonometilimidodiacético, y que contienen formaldehído y ácido fórmico como impurezas principales, **caracterizado** porque comprende:

proveer una solución inicial de Glifosato con una concentración de Glifosato comprendida entre 0,1 y 3 % p/v, una concentración de formaldehído comprendida entre 0,5 y 1 % p/v y una concentración de ácido fórmico comprendida entre 0,1 y 0,6 % p/v ;

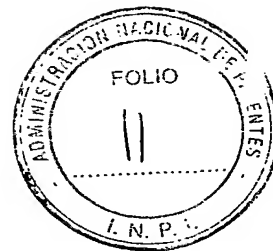
ajustar el pH de dicha solución inicial de Glifosato a un valor comprendido entre 2,5 y 3,5 mediante una base seleccionada entre una alquilamina, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o de potasio;

someter dicha solución a una operación de nanofiltración, a una temperatura comprendida entre 10 y 35° C y a una presión comprendida entre 25 y 35 Kg/cm²;

llevándose a cabo dicha operación de nanofiltración a través de al menos una membrana de nanofiltración;

recuperar la solución concentrada de Glifosato que contiene más del 97 % del Glifosato de la solución inicial y cuya concentración de Glifosato es de aproximadamente 8 %; y

descartar la solución permeada que contiene entre el 50 y el 95 % del formaldehído y del ácido fórmico presentes en dicha solución



inicial.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque:

se ajusta el pH de la solución inicial de Glifosato con una alquilamina;

se hace circular la solución a través de una columna que contiene la membrana de nanofiltración de 4 pulgadas (7,6 m²/membrana), a una temperatura de 25° C y bajo una presión inicial de trabajo de 25 Kg/cm²;

se recupera la solución con una concentración superior de Glifosato, descartándose la solución permeada que contiene las impurezas;

la solución concentrada se vuelve a circular a través de la membrana aumentando la presión de trabajo;

se repiten los ciclos hasta alcanzar una presión de trabajo de 35 Kg/cm² y se recupera la solución concentrada de Glifosato.

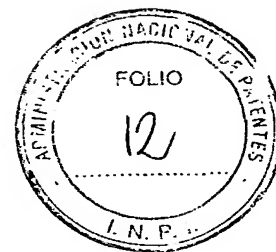
3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque:

la operación de nanofiltración se realiza en continuo utilizando 12 membranas de nanofiltración dispuestas en serie, y se ajustan las condiciones operativas de caudales para que en la última membrana se trabaje bajo una presión de 35 Kg/cm².

BUENOS AIRES, MARZO DE 2003.

OBLIGADO y Cía. Ltda.

Ana Aulmann
ANA MARIA AULMANN
M - 632



RESUMEN

Se describe un procedimiento para purificar soluciones de Glifosato (N-fosfonometilglicina) provenientes de la síntesis del Glifosato mediante la oxidación del ácido N-fosfonometilimidodiacético, y que contienen formaldehído y ácido fórmico como impurezas principales, caracterizado porque comprende:

proveer una solución inicial de Glifosato con una concentración de Glifosato comprendida entre 0,1 y 3 % p/v, una concentración de formaldehído comprendida entre 0,5 y 1 % p/v y una concentración de ácido fórmico comprendida entre 0,1 y 0,6 % p/v ;

ajustar el pH de dicha solución inicial de Glifosato a un valor comprendido entre 2,5 y 3,5 mediante una base seleccionada entre una alquilamina, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o de potasio;

someter dicha solución a una operación de nanofiltración, a una temperatura comprendida entre 10 y 35° C y a una presión comprendida entre 25 y 35 Kg/cm²;

llevándose a cabo dicha operación de nanofiltración a través de al menos una membrana de nanofiltración;

recuperar la solución concentrada de Glifosato que contiene más del 97 % del Glifosato de la solución inicial y cuya concentración de Glifosato es de aproximadamente 8 %; y

descartar la solución permeada que contiene entre el 50 y el 95



% del formaldehído y del ácido fórmico presentes en dicha solución inicial.